



# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

REC'D 18 MAR 2005

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT

(Kapitel II des Vertrags über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0000054460		<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Formblatt PCT/IPEA/416	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP2004/003951		Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 14.04.2004	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 16.04.2003
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C07C29/141, C07C31/20			
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.			
<p>1. Bei diesem Bericht handelt es sich um den internationalen vorläufigen Prüfungsbericht, der von der mit der Internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde nach Artikel 35 erstellt wurde und dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt wird.</p> <p>2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.</p> <p>3. Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; diese umfassen</p> <p>a. <input checked="" type="checkbox"/> (an den Anmelder und das Internationale Büro gesandt) insgesamt 3 Blätter; dabei handelt es sich um</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Blätter mit der Beschreibung, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit Berichtigungen, denen die Behörde zugestimmt hat (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsvorschriften).</p> <p><input type="checkbox"/> Blätter, die frühere Blätter ersetzen, die aber aus den in Feld Nr. 1, Punkt 4 und im Zusatzfeld angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde eine Änderung enthalten, die über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgeht.</p> <p>b. <input type="checkbox"/> (nur an das Internationale Büro gesandt) insgesamt (bitte Art und Anzahl der/des elektronischen Datenträger(s) angeben), der/die ein Sequenzprotokoll und/oder die dazugehörigen Tabellen enthält/enhalten, nur in computerlesbarer Form, wie im Zusatzfeld betreffend das Sequenzprotokoll angegeben (siehe Abschnitt 802 der Verwaltungsvorschriften).</p>			
<p>4. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Feld Nr. I Grundlage des Bescheids</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. II Priorität</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. III Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. IV Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Feld Nr. V Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. VI Bestimmte angeführte Unterlagen</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. VII Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. VIII Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung</p>			
Datum der Einreichung des Antrags  03.09.2004		Datum der Fertigstellung dieses Berichts  17.03.2005	
Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde   Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465		Bevollmächtigter Bediensteter  Kleidernigg, O Tel. +49 89 2399-2143  	

# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/003951

## Feld Nr. I Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Sprache** beruht der Bericht auf der internationalen Anmeldung in der Sprache, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.
  - ☐ Der Bericht beruht auf einer Übersetzung aus der Originalsprache in die folgende Sprache, bei der es sich um die Sprache der Übersetzung handelt, die für folgenden Zweck eingereicht worden ist:
    - ☐ internationale Recherche (nach Regeln 12.3 und 23.1 b))
    - ☐ Veröffentlichung der internationalen Anmeldung (nach Regel 12.4)
    - ☐ internationale vorläufige Prüfung (nach Regeln 55.2 und/oder 55.3)
2. Hinsichtlich der **Bestandteile\*** der internationalen Anmeldung beruht der Bericht auf *(Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt)*:

### Beschreibung, Seiten

1, 3-5 in der ursprünglich eingereichten Fassung  
2 eingegangen am 04.09.2004 mit Schreiben vom 03.09.2004

### Ansprüche, Nr.

1-9 eingegangen am 04.09.2004 mit Schreiben vom 03.09.2004

- ☐ einem Sequenzprotokoll und/oder etwaigen dazugehörigen Tabellen - siehe Zusatzfeld betreffend das Sequenzprotokoll
3. ☐ Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:
    - ☐ Beschreibung: Seite
    - ☐ Ansprüche: Nr.
    - ☐ Zeichnungen: Blatt/Abb.
    - ☐ Sequenzprotokoll (*genaue Angaben*):
    - ☐ etwaige zum Sequenzprotokoll gehörende Tabellen (*genaue Angaben*):
  4. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der diesem Bericht beigelegten und nachstehend aufgelisteten Änderungen erstellt worden, da diese aus den im Zusatzfeld angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2 c)).
    - ☐ Beschreibung: Seite
    - ☐ Ansprüche: Nr.
    - ☐ Zeichnungen: Blatt/Abb.
    - ☐ Sequenzprotokoll (*genaue Angaben*):
    - ☐ etwaige zum Sequenzprotokoll gehörende Tabellen (*genaue Angaben*):

\* Wenn Punkt 4 zutrifft, können einige oder alle dieser Blätter mit der Bemerkung "ersetzt" versehen werden.

# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/003951

---

**Feld Nr. V Begründete Feststellung nach Artikel 35 (2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

---

- |                                |  |
|--------------------------------|--|
| 1. Feststellung                |  |
| Neuheit (N)                    | Ja: Ansprüche 1-9<br>Nein: Ansprüche   |
| Erfinderische Tätigkeit (IS)   | Ja: Ansprüche 1-9<br>Nein: Ansprüche   |
| Gewerbliche Anwendbarkeit (IA) | Ja: Ansprüche: 1-9<br>Nein: Ansprüche: |

2. Unterlagen und Erklärungen (Regel 70.7):

**siehe Beiblatt**

**Zu Punkt V.**

D1 : WO 92/22521 A (ARISTECH CHEMICAL CORP) 23. Dezember 1992 (1992-12-23)

D2 : EP 0 522 368 A (ARISTECH CHEMICAL CORP) 13. Januar 1993 (1993-01-13)

Die vorliegende Anmeldung betrifft ein Verfahren zur katalytischen Hydrierung von Methylolalkanalen der allgemeinen Formel (vgl. Anspruch 1) in Flüssigphase an einem Hydrierkatalysator, dadurch gekennzeichnet, daß durch Zusatz mindestens eines tertiären Amins im Hydrierfeed ein pH-Wert von 6.3 bis 7.8 eingestellt.

D1, wird als nächstliegender Stand der Technik angesehen und unterscheidet sich vom Gegenstand des Anspruchs 1 darin, daß der pH-Wert des Hydrierfeeds nicht offenbart ist.

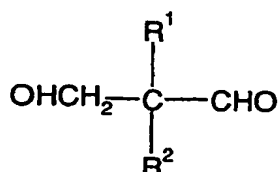
Die mit der vorliegenden Erfindung zu lösende Aufgabe kann somit in der Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens zur katalytischen Hydrierung von Methylolalkanalen darin gesehen werden. Obwohl in D1 (vgl. die im ISR zitierten Passagen) auch ein tertiäres Amin im Hydrierfeed zugegen ist, ist es für den Fachmann nicht naheliegend den pH-Wert des Hydrierfeeds durch Zugabe eines tertiären Amins des pH-Wert auf 6.3 bis 7.8 einzustellen. wie aus Tabelle 1 der vorliegenden Anmeldung zu entnehmen ist, liegt die Ausbeute von Neopentylglykol hergestellt durch Hydrierung bei einem pH von 7.4 bei 93.04% bei den pH-Werten 5.3 und 8.3 jedoch unter 92%.

Daher entspricht der Gegenstand der Ansprüche 1-9 den Kriterien von Artikel 33(2) und (3) PCT.

## 2

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur katalytischen Hydrierung von Methylolalkanalen bereitzustellen, bei dem die Rückspaltung von einmal gebildeten Methylolalkanalen weitgehend unterdrückt, die Bildung von Ethern, Estern und Acetalen weitgehend verhindert und ein positiver Effekt auf die mechanische Stabilität des Katalysators ausgeübt wird. Zudem sollte das Verfahren mehrwertige Alkohole mit guten Hydrierselektivitäten und Ausbeuten zugänglich machen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur katalytischen Hydrierung von Methylolalkanalen der allgemeinen Formel



in der  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  unabhängig voneinander eine weitere Methylolgruppe oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen oder eine Aryl- oder Aralkylgruppe mit 6 bis 33 C-Atomen bedeuten, in der Flüssigphase an einem Hydrierkatalysator, dadurch gekennzeichnet, dass durch Zusatz mindestens eines tertiärenamins im Hydrierfeed ein pH-Wert von 6,3 bis 7,8 eingestellt wird.

Unter Hydrierfeed wird in dieser Anmeldung eine Methylolalkanal der allgemeinen Formel I enthaltende wässrige Lösung, insbesondere eine 20 bis 80 Gew.-% Methylolalkanal enthaltende wässrige Lösung, verstanden. Ein solcher Hydrierfeed wird bevorzugt gemäß WO 98/28253 durch Kondensation von Aldehyden mit Formaldehyd hergestellt.

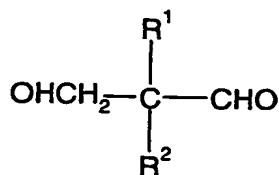
Es wird dabei so verfahren, dass der Aldehyd mit der 2- bis 8-fachen Mengen Formaldehyd in Gegenwart eines tertiärenamins (Aldolisierung) umgesetzt wird, und man das so erhaltene Reaktionsgemisch in zwei Lösungen auftrennt, wobei eine Lösung das erwähnte Methylolalkanal und die andere Lösung nicht umgesetztes Ausgangsprodukt aufweist. Diese letzte Lösung wird in die Reaktion zurückgeführt. Die Auftrennung erfolgt durch Destillation oder einfaches Abtrennen der wässrigen von der organischen Phase. Die das Methylolalkanal enthaltende wässrige Lösung kann als Hydrierfeed in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

Es ist jedoch auch möglich die wässrige Methylolalkanallösung als Hydrierfeed nach anderen Verfahren des Standes der Technik, beispielsweise nach den aus WO 01/51438, WO 97/17313 und WO 98/29374 bekannten Verfahren herzustellen.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur katalytischen Hydrierung von Methylolalkanalen der allgemeinen Formel

5



10

in der  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  unabhängig voneinander eine weitere Methylolgruppe oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen oder eine Aryl- oder Aralkylgruppe mit 6 bis 33 C-Atomen bedeuten, in der Flüssigphase an einem Hydrierkatalysator, dadurch gekennzeichnet, dass durch Zusatz mindestens eines tertiären Amins im Hydrierfeed ein pH-Wert von 6,3 bis 7,8 eingestellt wird.

15

2. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass der Hydrierfeed weniger als 5 Gew.-% Formaldehyd aufweist

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 dadurch gekennzeichnet, dass ein Tri-n-alkylamin verwendet wird.

20

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, dass Tri-methylamin, Triethylamin, Tri-n-propylamin und oder Tri-n-butylamin zugesetzt wird.

25

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Hydrierkatalysator mindestens ein Metall der Nebengruppen 8 bis 12 des Periodensystems der Elemente aufweist.

30

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um einen Trägerkatalysator handelt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Trägermaterial die Oxide des Titans, Zirkoniums, Hafniums, Siliciums und/oder Aluminiums verwendet werden.

35

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Hydrierkatalysator Kupfer auf einem Aluminiumoxid- oder Titandioxid-haltigen

7

Trägermaterial in An- oder Abwesenheit eines oder mehrerer der Elemente Magnesium, Barium, Zink oder Chrom aufweist.

- 5 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Hydroxypivalinaldehyd, Pentaerythrose oder Dimethylolbutanal handelt.